



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 09 539 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B22 C 1/12**  
B 22 C 1/08  
B 22 C 1/00  
B 22 C 1/02

②1 Aktenzeichen: 196 09 539.5  
②2 Anmeldetag: 11. 3. 96  
④3 Offenlegungstag: 18. 9. 97

DE 196 09 539 A 1

⑦1 Anmelder:  
Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, 40721 Hilden,  
DE

⑦4 Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

⑦2 Erfinder:  
Koch, Diether, Dr.rer.nat., 40822 Mettmann, DE;  
Werner, Andreas, Dr.rer.nat., 40229 Düsseldorf, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-PS 8 23 480  
DE 30 49 174 A1

⑤4 Additive für Gießereisande

⑤7 Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend Gießereisand und Additiv, wobei das Additiv Kryolith umfaßt. Durch die Verwendung eines solchen Additivs bei der Herstellung von Gießereikernen und -formen werden sogenannte Blattrippen beim Abgießen deutlich vermindert bzw. ganz verhindert.

DE 196 09 539 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend Gießereisand und Additiv, wobei das Additiv Kryolith umfaßt. Das Additiv wird bei der Herstellung von Gießereikernen und -formen, insbesondere solchen, die mit Kunstharzen gebunden sind, zur Verhinderung von Gußfehlern verwendet.

Zur Herstellung von Gießereikernen und -formen steht den Gießereien eine ganze Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung. Bei der Serienkernherstellung werden überwiegend Kunstharze als Binder eingesetzt. Unter den bekannten Verfahren nehmen die gashärtenden Verfahren, allen voran das Ashland-Cold-Box-Verfahren, eine überragende Stellung ein. Daneben sind noch warmhärtende Verfahren (Hot-Box-, Warm-Box- und Croning-Verfahren) sowie die kalthärtenden Verfahren (Einsatz von säurehärtenden Furan- und Phenolharzen, Polyurethan-Kaltharzen, esterhärtenden Resolen) von Bedeutung.

Dem Vordringen der neuen Verfahren zur Herstellung von Gußstücken mit höheren Stückgewichten steht mit wachsendem Schwierigkeitsgrad die zunehmende Neigung zu formsandbedingten Gußfehlern entgegen.

Dies beruht einerseits auf den chemischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften dieses Formstoffes und zum anderen auf deren Streuungen und Wechselwirkungen. Ein Formstoffversagen und als Folgeerscheinung die Entstehung typischer Gußfehler sind beispielsweise möglich durch:

1. Entstehung von Spannungen (Blattrippen, Rattenschwänze, Schülpen);
2. thermische Veränderungen (Anbrennungen, Vererzungen, Gaslunker, Randblasen);
3. elastische oder plastische Verformungen (Maßabweichungen, Rißbildung);
4. Instabilitäterscheinungen wie Brechen, Knicken, Bersten usw. (Sandeinschlüsse, Treibstellen, Maßabweichungen).

Derartige Fehlererscheinungen lassen sich weitestgehend vermeiden, wenn der Aufbau bzw. die Eigenschaften des Formstoffes auf die Beanspruchung durch das Gießmetall beim Gießen, Abkühlen und Erstarren abgestimmt werden.

Ein z. B. häufig anzutreffender Gußfehler ist unter dem Begriff "Blattrippen" bekannt, wobei die Anfälligkeit für diesen Fehler bei den einzelnen Kernherstellungsverfahren durchaus unterschiedlich ist. Das Auftreten von Blattrippen bedeutet erhöhte Kosten durch Mehrarbeit, da sie zum Teil aufwendig weggeschliffen werden müssen. Es kann aber auch dazu führen, daß das Gußstück unbrauchbar ist, wenn sich die Blattrippen an unzugänglichen Stellen befinden.

Es ist daher von großer wirtschaftlicher Bedeutung, das Entstehen von vorstehend genannten Gußfehlern, insbesondere von Blattrippen zu minimieren oder völlig zu eliminieren.

In der Praxis werden verschiedene Maßnahmen ergriffen, z. B.

- Auswahl eines Bindersystems mit geringer Blattrippenneigung,
- Einsatz von Sanden, die beim Erwärmen keine Strukturumwandlung (Quarzsprung) erleiden (z. B. Zirkonsand, Chromerzsand)
- Schlichten der Kerne
- Verwendung von geeigneten Additiven.

Jede dieser Maßnahmen, die einzeln oder in Kombination angewandt werden können, besitzt jedoch Grenzen, die sowohl technischer Natur als auch kostenbedingt sein können.

Ein sehr effektiver und daher häufig beschrittener Weg, das Auftreten von Blattrippen zu verhindern, ist das Schlichten der Kerne, d. h. das Aufbringen eines feuerfesten Überzuges. Dieser Vorgang stellt jedoch für die Kernproduktion einen nicht unerheblichen Kostenfaktor dar. In vielen Gießereien kommt daher immer häufiger der Wunsch nach einem Verzicht auf das Schlichten auf. Aus Kostengründen kommt oft der Einsatz von teuren Spezialsanden in der Praxis nicht in Frage (W. Thury und H. Sagmeister, Gießerei-Praxis 22 (1978), S. 359).

Da es sich gezeigt hat, daß das Problem in der Regel vom Bindemittel allein nicht gelöst werden kann, kommt der Verwendung von Additiven eine erhöhte Bedeutung zu. Der Einsatz von Eisenoxid als Additiv zu Gießereisandmischungen ist weit verbreitet und die Wirksamkeit dieser Maßnahme wurde eingehend untersucht. So veröffentlichte z. B. K. H. Caspers 1971 in Gießerei (1971) 21, S. 652—658 Ergebnisse von Untersuchungen betreffend den Einfluß von Eisenoxid auf die Formstoffstruktur und Eigenschaften von furanharzgebundenem Formsand für die Kalthärtung im Hinblick auf das Auftreten bzw. Vermeiden von Gußfehlern. Es wurde gefunden, daß die Dicke der oxydischen Binderhüllen, die die Sandkörner umgeben, grundlegende Sandeigenschaften, die für das Entstehen von Gußfehlern maßgebend sind, beeinflussen; unter Berücksichtigung der Beanspruchungsverhältnisse kann die Zusammensetzung von Sandmischungen über die Höhe des Eisenoxidgehaltes gesteuert werden.

Außerdem beschrieben z. B. Berndt et al. in Gießerei (1972) 3, S. 61—71 die Wirkung von verschiedenen Eisenoxiden auf die Blattrippenbildung bei nach dem Hot-Box-Verfahren hergestellten Gußstücken. Es wurde gefunden, daß für eine gute Wirksamkeit ein Eisenoxid mit mindestens 95%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + FeO oder einer spezifischen Oberfläche von mindestens 10  $\text{m}^2/\text{g}$  nötig ist; dies sind jedoch aus Kostengründen meist zu hohe Anforderungen für eine Anwendung in der Praxis.

S. Hasse und G. Pokorny beschreiben in Gießerei-Rundschau (1995) 1/2, S. 8—12 den Zusatz von natürlichem Eisenoxid "MIOX" (natürlicher Eisenglimmer, bergmännisch abgebaut und aufbereitet von der Kärntner Montanindustrie GmbH, Klagenfurt) zu bentonitgebundenem Formstoff. Die gleichen Autoren liefern in Gießerei-Rundschau (1995) 3/4, S. 5—12 weitere Erkenntnisse zur Wirkung von natürlichem Eisenoxid in Form- und Kernformstoffen auf die Oberflächenqualität von Gußstücken.

Eisenoxid besitzt jedoch auch Nachteile: Aufgrund seiner Basizität verkürzt es die Verarbeitungszeit von Cold-Box-Bindern, zum anderen trägt es sehr zur Verschmutzung von Kernherstellungswerkzeugen bei. Letzteres gilt vor allem für feingemahltes, synthetisches Eisenoxid.

Eisenoxid ist aber trotzdem häufig Bestandteil von kommerziell erhältlichen Additiven. Weitere wirksame Stoffe sind z. B. Holzmehl, Minerale, Kohlenhydrate, Kohlenstoff, natürliche Öle, Mineralöle, Wachse, Natur- und Kunstharze etc.

D.M. Gilson et al. berichten in Modern Casting (Mai 1995), S. 38 über Gußergebnisse mit Kombinationsadditiven auf Mineralienbasis. Die Autoren setzen dabei dem Sand 5% Additiv zu, sie erwähnen jedoch auch die Möglichkeit eines 10%igen Einsatzes des Additives.

Obwohl die auf dem Markt befindlichen Additive in vielen Fällen das Auftreten von Blattrippen reduzieren, besteht noch ein erheblicher Bedarf an verbesserten Zusatzstoffen, um eine möglichst hohe Produktionssicherheit zu gewährleisten.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Additive für Gießereisande zur Verfügung zu stellen, die das Auftreten von Gußfehlern wie z. B. Blattrippen noch effektiver reduzieren.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, daß der Zusatz von Kryolith oder kryolithhaltigen Additiven zum Gießereisand die gestellte Aufgabe erfüllt.

Die hohe Wirksamkeit von Kryolith ermöglicht eine Reduzierung der Additivmenge. Dies führt zu einer Verbesserung der Gußoberfläche, da herkömmliche, vor allem holzmehlartige Additive durch Gasbildung bei der pyrolytischen Zersetzung eine erhöhte Oberflächenrauigkeit verursachen können.

Das erfindungsgemäße Additiv wird in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Sand zugegeben. Vorzugsweise werden 0,1 bis 7,5 Gew.-% verwendet; besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%.

Erfindungsgemäß kann Kryolith allein als Additiv verwendet werden oder gemischt mit mindestens einer Komponente aus Mineralien, Holzmehlen, organischem Fasermaterial Kohlenhydraten, Kohlenstoff, natürlichen Ölen, Mineralölen, Wachsen, Naturharzen und Kunstharzen. Geeignete Mineralien sind z. B. Colemanit, Glimmer und Eisenoxid. Ein geeignetes Holzmehl ist z. B. Buchenholzmehl. Polyethylenfasern sind ein Beispiel für geeignetes organisches Fasermaterial und als Kohlenhydrat kann z. B. Stärke verwendet werden. Geeignete natürliche Öle sind Rizinusöl und Leinöl, während Petroleum ein Beispiel für geeignete Mineralöle ist. Als Wachse kommen z. B. Polyethylenwachs und Vaseline in Frage. Als Naturharzkomponente im Additiv kann z. B. Balsamharz verwendet werden, während als Kunstharze z. B. Phenolharzlösungen in Frage kommen. Wird Kohlenstoff als Additivkomponente neben Kryolith verwendet, so kann er z. B. in Form von Koks und/oder Graphit und/oder Steinkohlenstaub eingesetzt werden.

Als Sand kann hierbei auch wiederaufbereiteter Gießereisand verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Additive können sowohl bei den gashärtenden Verfahren (z. B. Cold-Box-Verfahren) als auch bei dem Warm-Box-Verfahren, dem Hot-Box-Verfahren, dem Croning-Verfahren oder den kalthärtenden Verfahren (z. B. Polyurethan-Kaltharz) eingesetzt werden. Da das Cold-Box-Verfahren besonders anfällig für Blattrippenbildung ist, wurden die nachstehenden Versuche auf dieses Verfahren konzentriert.

#### Beispiele

Zur Durchführung aller Versuche wurden sogenannte Stufenkegel nach dem Cold-Box-Verfahren aus Quarzsand und einem handelsüblichen Cold-Box-Binder (Isocure 300 OS4/Isocure 600 OS4) der Firma Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH hergestellt. Die Additivzugabe betrug 0,5 Gew.-% bzw. 2,4 Gew.-% bezogen auf Sand, je nach Zusammensetzung des Additivs.

Die Stufenkegel wurden ebenfalls in mit einem Kunstharz (Pep Set 1505/Pep Set 602 der Firma Ashland-Südchemie Kernfest GmbH) gebundene Formen eingelegt und mit Gußeisen mit Kugelgraphit (GGG 50) bei 1398 bis 1430°C abgegossen.

Der Stufenkegel ist ein bekannter Testkörper, mit dessen Hilfe die thermische Belastung beim Gießen auf einen Kern untersucht werden kann (siehe auch D. M. Gilson et al., Modern Casting, May 1995, Seiten 38—40). Die thermische Belastung ist auf der Stufe 1 am geringsten, auf der Stufe 6 dagegen am stärksten. Die Anzahl der Blattrippen nimmt deshalb von Stufe 1 nach Stufe 6 zu.

#### Beispiel 1

3000 g Quarzsand F33 (Quarzwirke GmbH, Frechen) werden in einen Laborflügelmischer (Fa. Vogel & Schemmann) gefüllt. Dazu werden unter Rühren 15 g (0,5 Gew.-%) Kryolith (synthetisches Kryolithpulver, ABR Handel GmbH, Bottrop) zugegeben und homogen vermischt (Mischzeit: 2 Minuten). Anschließend werden unter weiterem Rühren innerhalb von 15 Sekunden 21 g (0,7 Gew.-%) Isocure 300 OS4 (Binderkomponente I) zugegeben und weitere 45 Sekunden gemischt (Gesamtmischzeit mit Binderkomponente I: 1 Minute). Danach werden unter weiterem Rühren innerhalb von ca. 15 Sekunden 21 g (0,7 Gew.-%) Isocure 600 OS4 (Binderkomponente II) zugegeben und weitere 45 Sekunden gemischt (Gesamtmischzeit mit Binderkomponente I und II: 2 Minuten).

Nach der Entnahme aus dem Mischer wird das so hergestellte Formstoffgemisch in den sogenannten Schießzylinder einer Kernschießmaschine (Röper H5) überführt und von dort mittels trockener Preßluft (ca. 4 bar) in das Stufenkegelformwerkzeug geschossen. Durch Begasen mit einem Triethylamin-Luft-Gemisch (2 ml Amin, 2 bar Preßluft; Begasungszeit: 1 Minute) wird der Binder ausgehärtet.

Zum Abguß wird der Stufenkegel in eine Außenform eingelegt. Der Hohlraum zwischen Kern und Außenform wird mit dem flüssigen Metall gefüllt.

Nach dem Abkühlen wird das Gußstück von anhaftendem Sand gesäubert und zur Beurteilung der Additiv-

wirksamkeit die Blattrippen gezählt, die sich auf den einzelnen Stufen des Gußstückes gebildet haben.  
Das Ergebnis ist Tabelle I zu entnehmen.

#### Beispiel 2

Herstellung des Additivs:

Je 1000 g Kryolith und Colemanit (Portabor B 250; NV Mineralbewerking Uikhoven, Belgien) werden nacheinander unter Rühren in einen Laborflügelmischer gefüllt und zur Homogenisierung der beiden Komponenten noch ca. 10 Minuten lang gemischt.

15 g (0,5 Gew.-%) dieses Additivs werden bei der Herstellung des Stufenkegels verwendet, die wie in Beispiel 1 beschrieben, erfolgt.

Das Ergebnis ist in Tabelle I gezeigt.

#### Beispiel 3

Herstellung des Additivs:

1100 g Buchenholzmehl (55 Gew.-%; HBS 150/500; Reitenmaier & Söhne, Holzmühle) und 520 g Kryolith (26 Gew.-%) werden nacheinander unter Rühren in einen Laborflügelmischer gefüllt. Dazu gibt man unter weiterem Rühren innerhalb von ca. 2 Minuten 120 g Rizinusöl (6 Gew.-%; Firma Alberdingk Boley, Krefeld) und anschließend innerhalb von ca. 10 Minuten 260 g einer kommerziell erhältlichen Kunstharzlösung (Novathen 180) der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (13 Gew.-%). Zur homogenen Verteilung der einzelnen Komponenten wird noch ca. 20 Minuten lang gemischt.

72 g (2,4 Gew.-%) dieses Additivs werden bei der Herstellung des Stufenkegels verwendet, die ansonsten wie in Beispiel 1 beschrieben erfolgt.

Das Ergebnis ist in Tabelle I gezeigt.

#### Beispiel 4

Das Additiv wird analog zu Beispiel 3 hergestellt, jedoch weist es in diesem Beispiel folgende Zusammensetzung auf:

Buchenholzmehl (45 Gew.-%), Kryolith (19,5 Gew.-%), Glimmer (19,5 Gew.-%; Suzorite Mica, Suzorite Mica Products, Canada) Rizinusöl (6 Gew.-%) und eine kommerziell erhältliche Kunstharzlösung der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (13 Gew.-%).

Die Herstellung unter Verwendung von 72 g (2,4 Gew.-%) Additiv und Auswertung des Stufenkegels erfolgt wie vorstehend beschrieben; das Ergebnis ist Tabelle I zu entnehmen.

#### Beispiel 5

Das Additiv wird analog zu Beispiel 3 hergestellt, jedoch weist es in diesem Beispiel folgende Zusammensetzung auf:

Buchenholzmehl (55 Gew.-%), Kryolith (13 Gew.-%), Glimmer (13 Gew.-%), Rizinusöl (6 Gew.-%) und eine kommerziell erhältliche Kunstharzlösung der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (13 Gew.-%).

Die Herstellung unter Verwendung von 72 g (2,4 Gew.-%) Additiv und Auswertung des Stufenkegels erfolgt wie vorstehend beschrieben; das Ergebnis der Auswertung ist Tabelle I zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiel 1

Die Herstellung des Stufenkegels erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Als Additiv werden allerdings 72 g (2,4 Gew.-%) Additiv BR 028/1, ein kommerziell erhältliches eisenoxidfreies Additiv der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH verwendet.

Das Ergebnis der Beurteilung des Gußstückes ist Tabelle I zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiel 2

Die Herstellung des Stufenkegels erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch werden als Additiv 72 g (2,4 Gew.-%) Additiv BR 85 R, ein kommerziell erhältliches eisenoxidhaltiges Additiv der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH verwendet.

Die Anzahl der aufgetretenen Blattrippen ist Tabelle I zu entnehmen.

#### Vergleichsbeispiel 3

Die Herstellung des Stufenkegels erfolgt analog zu Beispiel 1, jedoch werden als Additiv 15 g (0,5 Gew.-%) Colemanit verwendet.

Die Anzahl der aufgetretenen Blattrippen ist Tabelle I zu entnehmen.

## Vergleichsbeispiel 4

Als Additiv werden 72 g (2,4 Gew.-%) folgender Mischung verwendet:  
Buchenholzmehl (55 Gew.-%), Colemanit (26 Gew.-%), Rizinusöl (6 Gew.-%) und eine kommerziell erhältliche  
Kunstharzlösung der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (13 Gew.-%).

Die Herstellung des Additivs sowie des Stufenkegels erfolgt analog zu den in Beispiel 3 beschriebenen  
Vorgehensweisen. Das Ergebnis ist Tabelle I zu entnehmen.

## Vergleichsbeispiel 5

Als Additiv werden 72 g (2,4 Gew.-%) folgender Mischung verwendet:  
Buchenholzmehl (55 Gew.-%), Glimmer (26 Gew.-%), Rizinusöl (6 Gew.-%) und eine kommerziell erhältliche  
Kunstharzlösung der Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (13 Gew.-%).

Die Herstellung des Additivs sowie des Stufenkegels erfolgt analog zu den in Beispiel 3 beschriebenen  
Vorgehensweisen. Das Ergebnis ist Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I

## Gußergebnisse

Anzahl der Blattrippen						
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Stufe 6
Beispiel 1	0	0	0	0	0	2
Beispiel 2	0	0	0	0	0	3
Beispiel 3	0	0	0	0	0	0
Beispiel 4	0	0	0	0	0	0
Beispiel 5	0	0	0	0	0	1
Vergleichs- beispiel 1	0	0	0	2	2	2
Vergleichs- beispiel 2	0	0	2	6	5	6
Vergleichs- beispiel 3	0	2	2	3	3	3
Vergleichs- beispiel 4	0	0	1	1	1	1
Vergleichs- beispiel 5	0	1	1	1	1	1

Aus Tabelle I geht deutlich hervor, daß bei den Vergleichsversuchen, d. h. bei Verwendung von kryolithfreien  
Additiven, bereits ab einer thermischen Belastung der Stufe 2 Blattrippen auftreten, während bei Verwendung  
erfindungsgemäßer Additive erst bei einer thermischen Belastung der Stufe 6 vereinzelt Blattrippen auftreten.

## Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend Gießereisand und Additiv, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv  
Kryolith umfaßt.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Additiv mindestens eine Komponente ausgewählt aus  
Mineralien, Holzmehlen, organischem Fasermaterial, Kohlenhydraten, Kohlenstoff, natürlichen Ölen, Mine-  
ralölen, Wachsen, Naturharzen und Kunstharzen enthält.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, wobei der Kohlenstoff in Form von Koks und/oder Graphit  
und/oder Steinkohlenstaub vorliegt.
4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Additiv in einer Menge von 0,1 bis 10  
Gew.-% bezogen auf den Sand vorliegt.

5. Additiv enthaltend Kryolith und mindestens eine Komponente ausgewählt aus Mineralien, Holzmehlen, organischem Fasermaterial, Kohlenhydraten, Kohlenstoff, natürlichen Ölen, Mineralölen, Wachsen, Naturharzen und Kunstharzen.

6. Verwendung von Kryolith als Additiv bei der Herstellung von Gießereikernen und -formen.

7. Verwendung gemäß Anspruch 6, wobei das Additiv ein Additiv gemäß Anspruch 5 ist.

8. Verwendung gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei die Herstellung der Gießereikerne- oder -formen mittels gashärtender Verfahren, des Warm-Box-Verfahrens, des Hot-Box-Verfahrens, des Croning-Verfahrens oder mittels kalthärtender Verfahren erfolgt.